PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-319408

(43)Date of publication of application: 31.10.2002

(51)Int.Cl.

HO1M 4/66 H01M 4/02 HO1M 4/38

H01M 10/40

(21)Application number: 2001-124509

(71)Applicant:

SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

23.04.2001

(72)Inventor:

OKAMOTO TAKASHI FUJIMOTO HIROYUKI

FUJIWARA TOYOKI IYORI MASAHIRO JINNO MARUO

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the charging and discharging cycle characteristics in a lithium secondary battery electrode formed by piling on the current collector an active substance film capable of storing and discharging lithium, electrochemically or chemically.

SOLUTION: In the lithium secondary battery electrode formed by piling on the current collector an active substance film capable of storing and discharging lithium electrochemically or chemically, a metal foil obtained by applying a plating treatment for forming granular powder copper 2 on the surface of the metal foil 1 and then applying a plating treatment for coating the granular powder copper 2 with a dense plated copper layer 3 so as not to damage the concavo-convex shape of the granular powder copper 2, is used as a current collector.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's

withdrawal

decision of rejection or application converted registration]

10.01.2007

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-319408 (P2002-319408A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

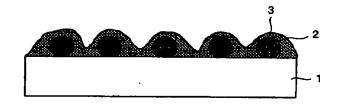
4	1/66 1/02 1/38	設別記号		4/66 4/02 4/38		Z D	7]
10	0/40		1	0/40		Z	
			審査韶求	未讃求	請求項の数	12 OL	、(全 6 頁)
(21)出願番号	4	特顧2001−124509(P2001−124509)	(71)出願人		889 機株式会社		
(22)出顧日	7	平成13年4月23日(2001.4.23)			于口市京阪本	通2丁目	15番5号
			(72)発明者	大阪府		通2丁目	15番5号 三
			(72)発明者	大阪府等		通2丁目	5番5号 三
			(74)代理人		82 目次 誠	少1年	5)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・ 放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成した リチウム二次電池用電極において、充放電サイクル特性 を向上させる。

【解決手段】 電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成したリチウム二次電池用電極において、金属箔1の表面に粒粉状銅2を形成するめっき処理を施した後、該粒粉状銅2による凹凸形状を損なわないように該粒粉状銅2を緻密なめっき銅層3で被覆するめっき処理を行って得られる金属箔を、集電体として用いることを特徴としている。



最終頁に続く

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学的または化学的にリチウムを吸 蔵・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成 したリチウム二次電池用電極であって、

金属箔の表面に粒粉状銅を形成するめっき処理を施した 後、該粒粉状銅による凹凸形状を損なわないように該粒 粉状銅を緻密なめっき銅層で被覆するめっき処理を行っ て得られる金属箔を、前記集電体として用いたことを特 徴とするリチウム二次電池用電極。

であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次 電池用電極。

【請求項3】 前記活物質薄膜に前記めっき処理によっ て形成された集電体表面の成分が拡散していることを特 徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用 電極。

【請求項4】 前記活物質薄膜がその厚み方向に形成さ れた切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状 部分の底部が前記集電体と密着していることを特徴とす る請求項1~3のいずれか1項に記載のリチウム二次電 20 極活物質として用いるリチウム二次電池が報告されてい 池用電極。

【請求項5】 前記金属箔が、銅、銅合金、ニッケル、 ニッケル合金、鉄、鉄合金、ステンレス、モリブデン、 タンタル及びタングステンから選ばれる少なくとも1種 からなることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項6】 前記金属箔の表面が、銅または銅合金で 被覆されていることを特徴とする請求項1~5のいずれ か1項に記載のリチウム二次電池用電極。

金が、めっき法、CVD法、スパッタリング法、蒸着 法、または溶射法により形成されていることを特徴とす る請求項6に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項8】 前記活物質薄膜が、CVD法、スパッタ リング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成 されていることを特徴とする請求項1~7のいずれか1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項9】 前記活物質薄膜が、非結晶材料からなる ことを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の リチウム二次電池用電極。

【請求項10】 前記活物質薄膜が、シリコン、ゲルマ ニウム、及び錫から選ばれる少なくとも1種を主成分と して含むことを特徴とする請求項1~9のいずれか1項 に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項11】 前記活物質薄膜が、微結晶シリコン薄 膜または非晶質シリコン薄膜であることを特徴とする請 求項1~10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池 用電極。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項に記載 の電極からなる負極と、リチウムを吸蔵・放出する物質 50

を活物質に用いた正極と、非水電解質とを備えることを 特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池 用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するもの である。

[0002]

【従来の技術】近年、リチウム二次電池の開発が盛んに 【請求項2】 前記集電体の表面粗さRyが1μm以上 10 行われている。リチウムニ次電池は、用いられる電極活 物質により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保 存特性などの電池特性が大きく左右される。

> 【0003】負極活物質としてリチウムを用いると、重 量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を 構成することができるが、充電時にリチウムがデンドラ イト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があ った (Solid State Ionics, 113-115, p57(1998))。

> 【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチ ウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを負 る(特開平10-255768号公報)。

> 【0005】しかしながら、合金化することによりリチ ウムを吸蔵するこれらの活物質は、リチウムを吸蔵・放 出することにより体積が膨張及び収縮するため、充放電 に伴い活物質が微粉化したり、活物質が集電体から剥離 する。このため、良好な充放電サイクル特性を得ること ができないという問題があった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、CVD法 【請求項7】 前記金属箔表面を被覆する銅または銅合 30 やスパッタリング法により、銅箔などの集電体の上に、 非晶質シリコン薄膜や微結晶シリコン薄膜を堆積して形 成したリチウム二次電池用電極は、活物質薄膜が集電体 に密着しているため、良好な充放電サイクル特性を示す ことを見出している(特願2000-321201 号)。

> 【0007】このようなリチウム二次電池用電極におい ては、集電体の表面に凹凸が形成されていることが好ま しく、集電体表面の形状が充放電サイクル特性に大きな 影響を与えることがわかっている。

【0008】本発明の目的は、活物質薄膜が集電体上に 40 堆積して形成されたリチウム二次電池用電極において、 充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及 びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにあ る。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電 池用電極は、電気化学的または化学的にリチウムを吸蔵 ・放出可能な活物質薄膜を、集電体上に堆積して形成し たリチウム二次電池用電極であり、金属箔の表面に粒粉 状銅を形成するめっき処理を施した後、該粒粉状銅によ

20

40

る凹凸形状を損なわないように該粒粉状銅を緻密なめっき銅層で被覆するめっき処理を行って得られる金属箔を、集電体として用いたことを特徴としている。

【0010】本発明においては、金属箔の表面に対し、 粒粉状銅を形成する、いわゆるやけめっきを施した後、 粒粉状銅を緻密なめっき銅層で被覆する、いわゆる被せ めっきを施している。このやけめっき及び被せめっき は、プリント回路用銅箔の表面を粗面化する方法として 知られている方法であり、例えば、特公昭53-393 76号公報に開示されている。やけめっきは、限界電流 密度近傍の電流により、粒粉状銅を析出させるめっきで あり、被せめっきは、限界電流密度程度またはそれ以下 の電流により粒状ではない緻密なめっき銅層を粒粉状銅 を被覆するように析出させるめっきである。

【0011】図1は、やけめっき及び被せめっきにより 形成されるめっき膜を説明するための模式的断面図であ る。図1に示すように、金属箔1の上に、やけめっきに より、粒粉状銅2が形成される。次に、この粒粉状銅2 を被覆するように、被せめっきによりめっき銅層3が形 成される。このようなやけめっき及び被せめっきによ り、大きな凹凸を金属箔1の表面に形成することができ る。

【0012】以上のようなやけめっき処理及び被せめっき処理により表面を粗面化した集電体の表面粗さRyは、 1μ m以上であることが好ましい。表面粗さRyは、日本工業規格(J I S B 0601-2001)に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。表面粗さRyの上限値は、特に制限されるものではないが、やけめっき及び被せめっきにより形成される表面粗さRyとしては、 13μ m程度以下であると考えられる。従って、本発明における集電体の表面粗さRyの好ましい範囲は、 $1\sim13\mu$ mであり、さらに好ましくは $1\sim8\mu$ mである。

【0013】本発明においては、上記めっき処理によって形成された集電体表面の成分が活物質薄膜に拡散していることが好ましい。集電体の表面は、粒粉状銅及びめっき銅層で形成されているので、集電体表面の成分は、具体的には銅である。集電体表面の成分である銅が活物質薄膜に拡散することにより、集電体と活物質薄膜と空を全化しない元素であるので、このような銅が活物質の上で拡散することができる。また、銅はリチウムを強化しない元素であるので、このような銅が活物質がよとに拡散することができる。このため、充放電反応に伴う活物質薄膜の膨張・収縮を抑制することができ、活物質薄膜の集電体からの剥離を生じさせるような応力の発生を抑制することができる。従って、このような観点からる、集電体と活物質薄膜との密着性を高めることができる。

【0014】本発明においては、活物質薄膜がその厚み しく用いられる。従って、本発明において用いる活物質 方向に形成された切れ目によって柱状に分離されてお 薄膜は、シリコン、ゲルマニウム、または錫を主成分と り、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していること 50 する薄膜であることが好ましく、特に好ましくはシリコ

4

が好ましい。厚み方向の切れ目が形成され、活物質薄膜が柱状に分離されることにより、柱状部分の周囲には空隙が形成される。充放電サイクルに伴う活物質薄膜の体積の膨張収縮の変化は、この柱状部分の周囲の空隙で吸収することができる。従って、充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮による応力を緩和することができるので、活物質薄膜が微粉化したり、活物質薄膜が集電体から剥離するのを抑制することができ、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

【0015】上記のような活物質薄膜における厚み方向の切れ目は、表面に凹凸が形成された集電体の上に、活物質薄膜を形成させることにより形成させることができる。すなわち、表面に凹凸を有する集電体の上に活物質薄膜を形成させることにより、集電体表面に形成されている凹凸に対応した凹凸を活物質薄膜の表面に凹凸を形成することができる。活物質薄膜の表面に凹凸を形成することができる。活物質薄膜の間凸の谷部と、集電体表面の凹凸の谷部を結ぶ厚み方向の領域に切れ目が形成される、このような切れ目は、活物質薄膜の膨張及び収縮により形成することができ、通常は初回以降の充放電により形成される。このような厚み方向の切れ目が形成されることにより、上述のように、活物質薄膜を柱状に分離することができる。

【0016】本発明において集電体に用いる金属箔は、リチウム二次電池用電極として用いることができる金属箔であれば特に限定されるものではないが、例えば、銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、鉄、鉄合金、ステンレス、モリブデン、タンタル及びタングステンか選ばれる少なくとも1種の金属箔が挙げられる。このような銅または銅合金で被覆されているよい。このような銅または銅合金は、例えば、めっきよい。このような銅または銅合金は、例えば、めっき法により形成することができる。めっき法によりこの成立を表により形成することができる。めっき法により形成することができる。めっき法により形成するとができる。めっき法によりで成立を明または銅合金を形成する場合、粒粉状銅を形成するやけめっきの前のめっき処理となる。従って、本発明においては、やけめっき処理がなされてもよい。金属箔に対しめっき処理がなされてもよい。

【0017】なお、本発明において集電体の両面に活物質薄膜を形成する場合には、金属箔の両面に、上記やけめっき処理及び被せめっき処理を行うことが好ましい。本発明における活物質薄膜は、リチウムを吸蔵・放出する薄膜であり、リチウムを合金化することにより吸蔵する活物質であることが好ましい。このような活物質材料としては、シリコン、ゲルマニウム、幼、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウムなどが挙げられる。これらの中でも、シリコン、ゲルマニウム、及び錫がその高い理論容量から好質しく用いられる。従って、本発明において用いる活物質薄膜は、シリコン、ゲルマニウム、または錫を主成分とする薄膜であることが好ましく、特に好ましくはシリコ

ン薄膜である。

【0018】また、本発明において、活物質薄膜は、非結晶材料から形成されていることが好ましく、非晶質薄膜または微結晶薄膜であることが好ましい。従って、非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜であることが特に好ましい。

【0019】本発明において、活物質薄膜は、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成することができる。このような方法の中でも、CVD法及びスパッタリング法により形成することが好ましい。

【0020】本発明における活物質薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、活物質薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する活物質薄膜を形成することにより、活物質薄膜にリチウムを添加してもよい。また、活物質薄膜を形成した後に、活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

【0021】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、リチウムを吸蔵・放出する物質を活物質に用いた正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

【0022】本発明のリチウム二次電池において用いる非水電解質は、溶媒に溶質を溶解した電解質である。非水電解質の溶媒としては、リチウム二次電池に使用される溶媒であれば特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネートが挙げられる。好ましくは、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が用いられる。また、上記環状カーボネートと、1,2ージメトキシエタン、1,2ージエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、γーブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒を用いてもよい。

【0023】非水電解質の溶質としては、リチウム二次 電池に用いられる溶質であれば特に限定されるものでは 40 なく、例えば、LiPF6、LiBF4、LiCF3 S O3、LiN(CF3 SO2)2、LiN(C2 F6 S O2)2、LiN(CF3 SO2)(C4 F9 SO2)、LiC (CF3 SO2)3、LiC(C2 F6 SO2)3、LiAs F6、LiCl〇1、Li2 B10 C 110、Li2 B12 C 112 などが挙げられる。特に、LiXFy(式中、XはP、 As、Sb、B、Bi、A1、Ga、またはInであ り、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、Xが B、Bi、A1、Ga、またはInのときyは4であ る。)と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イ 50

ミドLiN(C.F.zml SO2)(C.F.Zml SO2) (式中、m及びnはそれぞれ独立して1~4の整数である。)またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチドLiC(C.F.zml SO2)(C.F.zml SO2)(C.F.z

【0024】また、非水電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、LiI、Li,Nなどの無機固体電解質を用いてもよい。

SO₂)₂との混合溶質が特に好ましく用いられる。

【0025】本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0026】また、正極に用いる正極活物質としては、 20 LiCoO2、LiNiO2、LiMn2O4、LiMnO 2、LiCoO5 NiO5 O2、LiNiO7 COO2 Mn O1 O2などのリチウム含有遷移金属酸化物や、MnO2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・ 脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。 【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。 【0028】〔集電体の作製〕

(集電体 a 1) 圧延銅箔(厚み 18μ m)に対して、市販の硫酸銅めっき液を用いて、やけめっき処理を施した後、被せめっき処理を施して集電体 a 1 を作製した。やけめっきの条件としては、硫酸:硫酸銅=20:7 (重量比)の組成のめっき液を用い、3 A / d m^2 の電流密度で 3 分間めっきした。やけめっき処理した後、水洗し、被せめっき処理を施した。被せめっき処理の条件は、硫酸:硫酸銅=1:4 (重量比)の組成のめっき液を用い、3 A / d m^2 の電流密度で 1 5 秒間めっき処理

【0029】(集電体a2)やけめっき処理の時間を3分間から2分間に変更する以外は、上記集電体a1と同様にして、集電体a2を作製した。

した。

【0030】(集電体a3)やけめっき処理の時間を3分間から4分間に変更する以外は、上記集電体a1と同様にして、集電体a3を作製した。

【0031】(集電体b1)集電体a1の作製において、やけめっき処理のみを行い、被せめっきを行わない以外は、集電体a1と同様にして、集電体b1を作製し

7

た。

【0032】 (集電体b2) 集電体a2の作製におい て、やけめっき処理のみを行い、被せめっきを行わない 以外は、集電体a2と同様にして、集電体b2を作製し た。

【0033】(集電体b3)集電体a3の作製におい て、やけめっき処理のみを行い、被せめっきを行わない 以外は、集電体a3と同様にして、集電体b3を作製し た。

【0034】(集電体c1)やけめっき処理及び被せめ 10 っき処理を行わず、基体である圧延銅箔 (厚み18μ m)をそのまま用い、集電体 c 1 とした。

【0035】上記の各集電体について表面粗さRyを測 定し、測定結果を表1に示した。

[作用極の作製] 上記の集電体 a 1 ~ a 3、集電体 b 1 ~b3、及び集電体c1の上に、RFスパッタリング法 により負極活物質となるシリコン薄膜を形成した。スパ ッタリングの条件は、スパッタガス:アルゴン (A r)、スパッタガス流量:100sccm、基板温度: 室温 (加熱なし) 、反応圧力: 0. 133 Pa (1. 0 20 達するまで充電した後、4 m A の定電流で、作用極の電 ×10⁻³ Torr)、髙周波電力:200Wとした。シ リコン薄膜は、その厚みが約5μmとなるまで堆積させ た。

【0036】得られたシリコン薄膜について、ラマン分 光分析を行ったところ、480cm⁻¹ 近傍のピークは検 出されたが、520 c m 近傍のピークは検出されなか った。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シ リコン薄膜であることがわかる。

作製した。集電体a1~a3を用いたものを作用極A1 ~A3とし、集電体b1~b3を用いたものを作用極B 1~B3とし、集電体c1を用いたものを作用極C1と

* cmの大きさに切り出し、ニッケルリード線を取り付け

た後、110℃で2時間真空下に乾燥して、各作用極を

【0038】 [ビーカーセルの作製] 上記の作用極を用 い、アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス中で、図 2に示すような三電極式ビーカーセルを作製した。図2 に示すように、ビーカーセルは、容器11内に入れられ た電解液中に、対極13、作用極14、及び参照極15 を浸漬することにより構成されている。電解液12とし ては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 体積比3:7の割合で混合した溶媒に対し、LiPF。 を1モル/リットル溶解した電解液を用いた。対極13 及び参照極15としてはリチウム金属を用いた。

【0039】〔充放電サイクル特性の評価〕上記のよう にして作製したビーカーセルを、25℃にて4mAの定 電流で、作用極の電位がOV(vs. Li/Li)に 位が2V (vs. Li/Li) に達するまで放電し、 単位面積当りの1サイクル目の放電容量及び10サイク ル目の放電容量を測定し、以下の式により容量維持率を 算出した。評価結果を表1に示す。

【0040】容量維持率(%)=10サイクル目の放電 容量÷1サイクル目の放電容量×100

[0041]

【表1】

【0037】シリコン薄膜を集電体とともに2cm×2*

作用極	梨電体	集電体の表面 粗さ Ry(μm)	1 9////////////////////////////////////	10 fイクル目 放電容量 (mAh/cm²)	容量維持率
A 1	a 1	4.67	12.7	12.4	96.4
A 2	a 2	3. 47	13.0	11.9	92.1
A 3	a 3	8.32	12.7	11.9	93.8
B 1	b 1	5.45	10.3	7.43	72.2
B 2	b 2	3. 49	11.8	7.46	63.3
B 3	ъ3	8.08	9. 08	6.21	68.5
C 1	c l	0.67	2. 92	0.24	8.00

【0042】表1に示す結果から明らかなように、本発 明に従いやけめっき処理を施した後、さらに被せめっき を施した集電体 a 1~ a 3を用いた作用極 A 1~ A 3 は、やけめっきのみを施した集電体 b1~b3を用いた 40 す断面図。 作用極B1~B3に比べ、高い容量維持率を示してお り、充放電サイクル特性に優れていることがわかる。ま た、めっき処理を施していない圧延銅箔を集電体 c 1 と して用いた作用極C1に比べ、著しく高い容量維持率を 示していることがわかる。

[0043]

【発明の効果】本発明によれば、リチウムを吸蔵・放出 可能な活物質薄膜を集電体上に堆積して形成したリチウ ム二次電池用電極において、充放電サイクル特性を大幅 に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池用電極を模式的に示

【図2】本発明に従う実施例において作製した三電極式 ビーカーセルを示す概略構成図。

【符号の説明】

11…容器

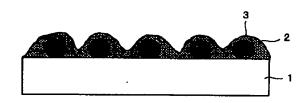
12…電解液

13…対極

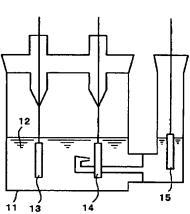
14…作用極

15…参照極

【図1】







フロントページの続き

(72)発明者 藤原 豊樹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 井寄 将博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

Fターム(参考)

5H017 AA03 AS02 BB14 BB16 CC01

DD01 DD03 EE01 EE04 HH03

HH05

5H029 AJ05 AK02 AK03 AL12 BJ13

CJ04 CJ12 CJ24 CJ25 DJ07

DJ14 DJ17 DJ18 EJ01 HJ04

HJ12

5H050 AA07 BA16 CA05 CA08 CA09

CB12 DA04 DA06 DA07 DA09

EA04 FA04 FA15 FA18 FA19

FA20 GA04 GA12 GA24 GA25

HA04 HA12